

課題名 (タイトル) :

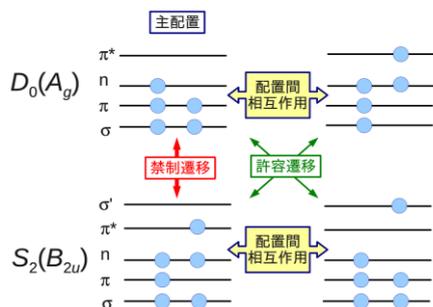
## ピラジン励起状態の光イオン化微分断面積の計算

利用者氏名 : 鈴木 喜一

所属 : 和光研究所 基幹研究所 先端光科学研究領域 エクストリームフォトニクス研究グループ  
分子反応ダイナミクス研究チーム

## 1. 本課題の研究の背景、目的、関係するプロジェクトとの関係

分子の励起状態ダイナミクスの研究の方法として、理研の鈴木グループで行われている時間分解光電子画像法では、分子軸を整列させた上で光イオン化微分断面積 (光電子角度分布) を測定できる強力な手法である。これまでに、ピラジン[1,2]、フラン、ベンゼンおよびトルエン、二硫化炭素に適用されてきた。ピラジン分子の研究により光電子角度分布の解釈には、電子相関が重要であることが、明らかにされた[1]。論文[1]で観測された光電子の内、運動エネルギーが 0.9eV 以上のものは、エネルギー的に陽イオンの基底状態 ( $D_0$ ) へのイオン化でなければならない。一方、第二励起状態 ( $S_2$ ) と  $D_0$  はの主配置は、それぞれ、 $B_{2u}[a_g^2(n), b_{1g}(\pi), b_{3u}(\pi^*)]$ ,  $A_g[a_g, b_{1g}^2]$  と表される (下図)。この電子配置で考えると、遷移には、二電子以上の移動が必要であり、光学禁性遷移である (non-Koopmans 型遷移)。よって、この過程を記述するには電子相関を考慮し、複数の電子配置



を考慮する必要がある。 $S_2$  と  $D_0$  の対称性の違いから、イオン化に関与する軌道は  $D_{2h}$  点群での  $b_{2u}$  型の軌道である。本研究では、実験結果[1]と比較するために、 $S_1$ ,  $S_2$  状態がイオン化した時の光電子角度分布を計算した。

[1]T. Horio, et. al J. Am. Chem. Soc. 131, 10392 (2009), [2]Y.-I. Suzuki et. al, J. Chem. Phys. 132, 174302 (2010)

## 2. 具体的な利用内容、計算方法

束縛状態について電子相関を考慮した計算を行った。イオンコアの ( $N-1$ ) 電子波動関数 ( $\Phi_f$ )、中性状態の  $N$  電子波動関数 ( $\Psi_f$ ) をそれぞれ、配置間相互作用法 (ここでは、first order CI) で計算した。計算には、GAMESS パッケージを使った。一方、連続状態は光電子を一電子波動関数 ( $\psi$ ) で近似し、多重散乱法で求めた[3]。そこから、遷移双極子行列要素を次の式で求めた。

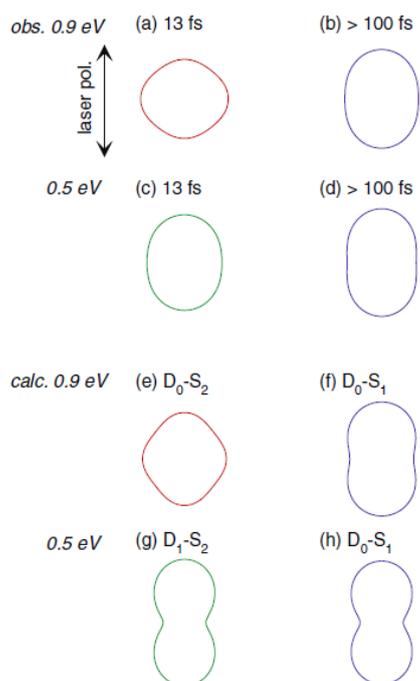
$$\int (\hat{A} \Phi_f \psi) z \Psi_i d\tau$$

$\hat{A}$  と  $z$  は反対称化演算子と双極子演算子である。この積分は、最終的に 3 次元の数値積分に帰着される。その値を利用して光イオン化微分断面積が得られる。

[3]Y. Suzuki et al. J. Phys. Chem. A, 112, 402 (2008).

## 3. 結果

下図は、実験で得られた光電子角度分布を計算結果と比べたものであり、計算は実験結果を良く再現している。光電子角度分布の変化は電子状態の  $S_2$  から  $S_1$  への変化に対応している。



実験と計算結果を比べると、計算結果の方が、電場方向に伸びたような形になっている。これに関しては、分子の構造とポテンシャルのパラメータを変化させてみたが、明確な結論は得られなかった。

#### 4. まとめ

ピラジン励起状態、 $S_1, S_2$  の光電子角度分布を考慮した方法で計算した。得られた結果は、定性的に実験結果を再現するものであった。

#### 5. 今後の計画・展望

今回の結果から、電子相関が必要な場合であっても多重散乱法で光電子角度分布を計算できることがわかった。一方で、イオン化確率（積分断面積）を精査したところ non-Koopmans 型遷移では、計算値が（実験と比べて）小さいことが示唆されている。今後、Stieltjes imaging 法等の別の計算方法による結果と積分断面積を比較したい。

平成 24 年度 RICC 利用研究成果リスト

【論文、学会報告・雑誌などの論文発表】

1. Yoshi-Ichi Suzuki and Toshinori Suzuki, “Effect of electron correlation and shape resonance on photoionization from the  $S_1$  and  $S_2$  states of pyrazine”, *J. Chem. Phys.* 137, 194314 (7 pages) (2012).